

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-316671
(43)Date of publication of application : 15.11.1994

(51)Int.CI. C08L 83/06
C08K 3/22
C08L 85/00
C09D183/06
C09D185/00
C09K 3/00
H01J 11/02

(21)Application number : 05-106491 (71)Applicant : HOKURIKU TORYO KK
(22)Date of filing : 07.05.1993 (72)Inventor : HASEGAWA HIROMI
SUZUKI KENICHI

(54) DIELECTRIC MATERIAL-PROTECTING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a dielectric material-protecting agent containing an alkaline earth metal particle, a specified metal element-containing organic compound and an alkaline earth metal-containing organic compound, excellent in spattering resistance and useful as a protecting layer of a dielectric material of a gas discharge panel.

CONSTITUTION: This protecting agent contains (A) an alkaline earth metal oxide particle (preferably magnesium oxide having 0.1 to 10 μm particle size) and (B) a binder precursor composed of (i) one or more kinds of metal element-containing organic compounds (e.g. titanium tetraisopropoxide) represented by a formula M1(OR1) n [M1 is Al, Si, Ti or Zr; R1 is a 2 to 8C alkyl, an alkoxyalkyl, etc.; (n) is valence of M1] or their partly hydrolytic (concondensation products and (ii) an alkaline earth metal-containing organic compound (e.g. magnesium metoxide) expressed by a formula M2(OR2) 2 [M2 is an alkaline earth metal atom (preferably magnesium); R2 is a univalent hydrocarbon group].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3282882

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-316671

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51) Int.Cl ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 83/06	L R X	8319-4 J		
C 08 K 3/22				
C 08 L 85/00	L S A	7308-4 J		
C 09 D 183/06 185/00	P M T P M W	8319-4 J 7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-106491	(71)出願人	591252862 北陸塗料株式会社 新潟県新潟市西区3993番地
(22)出願日	平成5年(1993)5月7日	(72)発明者	長谷川 博己 新潟県新潟市西区3993番地 北陸塗料株式会社内
		(72)発明者	鈴木 慶一 新潟県新潟市西区3993番地 北陸塗料株式会社内
		(74)代理人	弁理士 津国 雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 誘電体保護剤

(57)【要約】

【構成】 アルカリ土類金属酸化物粒子と、Al、Si、TiもしくはZrを含有する有機化合物またはそれに加えてさらにアルカリ土類金属含有有機化合物とを含む誘電体保護剤。

【効果】 大型で高価な設備を用いずに、容易に、誘電体層の表面に均質で耐スパッタ性の優れた被膜が形成される。この被膜は、ガス放電パネルの誘電体保護層として有用である。

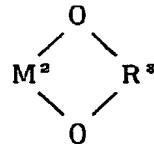
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ土類金属酸化物粒子；および

(B) 一般式 $M^1(OR^1)_n$ (I)

(式中、 M^1 は Al 、 Si 、 Ti または Zr を表し； R^1 は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数 2～8 のアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を表し、 M^1 が Al 、 Ti または Zr のとき、 OR^1 がアルキルアセトアセタ基もしくはアセチルアセトナト基でもよく、または M^1 が Zr のとき、 R^1 はヒドロキシル基で置換されていてもよい 1 倍のアシル基でもよく； n は M^1 の原子価を表す) で示される 1 種または 2 種以上の金属元素含有有機化合物またはその部分加水分解縮合もしくは部分共加水分解縮合によって得られる縮合物を含む誘電体保護剤。

【請求項2】 (A) アルカリ土類金属酸化物粒子；な



(式中、 M^2 はアルカリ土類金属原子を表し、 R^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、1 倍の炭化水素基、またはヒドロキシル基で置換されていてもよい 1 倍のアシル基を表し、 R^3 はヒドロキシル基で置換されていてもよい 2 倍のアシル基を表す) で示されるアルカリ土類金属元素含有有機化合物の 1 種または 2 種以上を含む誘電体保護剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ土類金属酸化物を含む誘電体保護層を形成するのに適した誘電体保護剤に関し、さらに詳細には、アルカリ土類金属酸化物の粒子と、バインダー前駆体として、優れた保護効果を与える、分子中に特定の金属を含有する有機化合物とを含む誘電体保護剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、蛍光表示管やガス放電パネルのような電子線による表示装置では、誘電体保護層として、誘電体表面に形成されたアルカリ土類金属酸化物からなる被覆層を用いている。

【0003】 とくにガス放電パネルの場合、放電のための電極をガラス、たとえば鉛ホウケイ酸ガラスのような誘電体で覆っているため、その表面で放電を行うと、コロナによる誘電体の損傷が生ずる。そこで、誘電体の表面に保護層を設けることが行われている。このような誘電体保護層としては酸化マグネシウムなどが用いられ、該保護層の形成には真空蒸着法が用いられている。

【0004】 しかしながら、ハイビジョン型テレビジョン

らびに

(B) (1) 一般式 $M^1(OR^1)_n$ (I)

(式中、 M^1 は Al 、 Si 、 Ti または Zr を表し； R^1 は互いに同一でも異なるあってもよく、炭素数 2～8 のアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を表し、 M^1 が Al 、 Ti または Zr のとき、 OR^1 がアルキルアセトアセタ基もしくはアセチルアセトナト基でもよく、または M^1 が Zr のとき、 R^1 はヒドロキシル基で置換されていてもよい 1 倍のアシル基でもよく； n は M^1 の原子価を表す) で示される 1 種または 2 種以上の金属元素含有有機化合物またはその部分加水分解縮合もしくは部分共加水分解縮合によって得られる縮合物；および

(2) 一般式 $M^2(OR^2)_2$ (II) ; または

【化1】

(III)

ン用などの大画面のガス放電パネルを作製する場合に、真空蒸着法を用いる方法では、大がかりな蒸着装置と、それに伴って大規模な真空中維持設備などが必要となり、実際的ではない。

【0005】 そこで、印刷と焼成によって誘導体の表面に保護層を形成することが試みられている。たとえば、内池らは、酸化マグネシウム粉末または水酸化マグネシウム粉末を含むペーストを用いる厚膜技術により、AC プラズマディスプレイを試作し、評価している（テレビジョン学会年会（1991）資料4-3、P71；テレビジョン学会年会（1992）資料5-1、p101）が、十分な機能を発揮するに至っていない。

【0006】 このような誘電体保護層は、膜厚に不均一があると発光強度のむらを生ずるため、膜厚が均一なことが必要である。さらに、ピンホールやクラックがあると、誘電体として用いるガラスから鉛などの析出を生ずるので、このような欠陥のないことが必要である。

【0007】 本発明者らは、さきに、分子中にマグネシウムのようなアルカリ土類金属を含有するアルコキシドや有機酸塩を誘電体の表面に塗布して焼成することにより、均一で欠陥のない誘電体保護層を得た（特願平4-308525号）。また、同様な有機化合物をバインダー前駆体として用い、アルカリ土類金属酸化物の粒子を配合したコーティング組成物を用いて、同様に、均一で欠陥のない誘電体保護層を得た（特願平5-12702号）。これらの誘電体保護層は、いずれも耐スパッタ性に優れ、しかも高温の加熱や大型の装置を用いることなく形成できるという利点がある。しかし、用いられるア

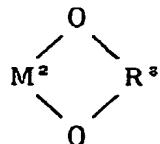
アルカリ土類金属含有有機化合物は加水分解性があるので、用途によっては取扱いに注意を必要とする。そこで、さらに取扱い易いバインダー前駆体を用いた誘電体保護剤が求められるようになった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の目的は、取扱いが容易で、高温の加熱や大型の装置を必要とせずに、均一で欠陥がなく、耐スパッタ性に優れ、電子線にさらされる条件下で誘電体の保護効果に優れた誘電体保護層を容易に、かつ効率よく形成しうる、誘電体保護剤を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために研究を重ねた結果、Al、Si、TiおよびZrを含有するアルコキシドなどの金属含有有機化合物が、加水分解に対してアルカリ土類金属含有有機化合物より安定で、バインダー前駆体として取扱いが容易であり、被膜形成効率がよく、しかも焼成によって得られた金属酸化物バインダー相の耐スパッタ性が、アルカリ土類金属酸化物にも匹敵しうることを見出して、本発明を完成するに至った。



(式中、M²はアルカリ土類金属原子を表し、R³は互に同一でも異なっていてもよく、1価の炭化水素基、またはヒドロキシル基で置換されていてもよい1価のアシル基を表し、R³はヒドロキシル基で置換されていてもよい2価のアシル基を表す)で示されるアルカリ土類金属含有有機化合物の1種または2種以上である。

【0011】本発明に用いられる(A)のアルカリ土類金属酸化物粒子としては、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウム；ならびにこれらの複合酸化物、たとえば

(Ba·Sr)Oおよび(Ba·Ca·Sr)Oが例示され、1種でも2種以上を併用しても差支えない。これらは目的に応じて種類および粒径が選択される。耐スパッタ性に優れ、二次電子放出比が高く、かつ安定性が良好なことから、酸化マグネシウムが好ましい。粒径は0.1~10μmが好ましい。

【0012】本発明に用いられる(B)は、前述の金属元素含有有機化合物またはその部分(共)加水分解縮合物(1)、あるいはそれに加えてアルカリ土類金属元素含有有機化合物(2)を含むバインダー前駆体であり、焼成によって、(A)のアルカリ土類金属酸化物粒子の周囲に、用いられた(1)(2)に含有される金属元素の酸化物からなるバインダーの連続相を形成する。

【0010】すなわち、本発明は、(A)アルカリ土類金属酸化物粒子；および(B) (1) Al、Si、TiまたはZrを含有する有機化合物、または(1)に加えて(2)アルカリ土類金属を含有する有機化合物からなるバインダー前駆体を含む誘電体保護剤に関し、ここで、

上記(1)は、一般式 $M^1(OR^1)_n$ (I)
(式中、M¹はAl、Si、TiまたはZrを表し；R¹は互に同一でも異なっていてもよく、炭素数2~8のアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を表し、M¹がAl、TiまたはZrのとき、OR¹がアルキルアセトアセタ基もしくはアセチルアセトナト基でもよく、またはM¹がZrのとき、R¹はヒドロキシル基で置換されていてもよい1価のアシル基でもよく；nはM¹の原子価を表す)で示される1種または2種以上の金属元素含有有機化合物またはその部分加水分解縮合もしくは部分共加水分解縮合によって得られる縮合物であり；(1)と併用してもよい(2)は、一般式 $M^2(OR^2)_2$ (II)；または

【化2】

(III)

(2)を(1)に併用することにより、バインダーの耐スパッタ性および二次電子放出比と、バインダー前駆体の耐加水分解性とを、より高度にバランスさせることができる。

【0013】(1)は、一般式 $M^1(OR^1)_n$ (式中、M¹、R¹およびnは前述のとおり)で示される金属元素含有有機化合物、またはそれを部分加水分解、もしくはその2種以上を部分共加水分解し、縮合させて得られる縮合物である。ここでR¹は、下記の3種類のいずれかにより選択され、互に同一でも異なっていてもよい。

(i) 炭素数2~8のアルキル基またはアルコキシアルキル基；

(ii) OR¹としてアルキルアセトアセタ基またはアセチルアセトナト基(ただし、M¹はAl、TiまたはZr)；

(iii) ヒドロキシル基で置換されていてもよい1価のアシル基(ただし、M¹はZr)。

【0014】上記のR¹を有する金属元素含有有機化合物 $M^1(OR^1)_n$ のうち、R¹が(iii)または(ii)である化合物、またはR¹として(i)と(ii)が併存する化合物のように、高温でも揮発性の低いものは、そのままバインダー前駆体として用いることができる。R¹が(i)である化合物のように、常温ないし高温で揮発性

を有するものは、焼成によって金属酸化物を形成する前に揮散することを防止するために、該金属元素含有有機化合物を部分加水分解、またはその2種以上を部分共加水分解し、縮合させて得られる縮合物を用いることが好ましい。縮合物中のM¹の原子数は、平均3~15の範囲がより好ましい。M¹の数が3未満では、R¹の種類によっては加水分解に対する安定性が依然として悪く、また焼成の際に揮散する量が多い。また、M¹の数が15を越えると、均一な塗膜を得にくくなる。

【0015】M¹は互いに同一でも相異なっていてもよく、Al、Si、TiまたはZrから選択され、1種でも、2種以上を併用してもよい。焼成によって、とくに優れたスペッタ性を有するバインダー相が得られることから、AlまたはTiが好ましい。

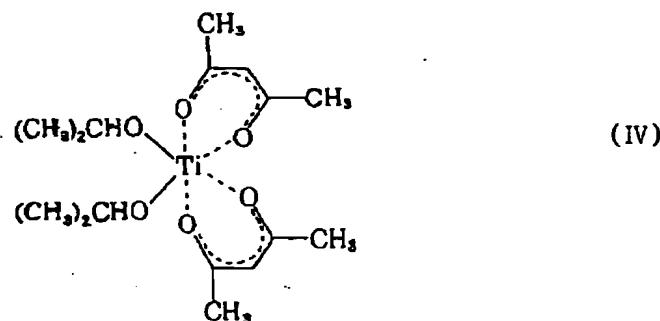
【0016】R¹が(i)の場合、該R¹は直鎖状でも分岐状でもよく、アルキル基としてはエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルおよびオクチル；アルコキシアルキル基としてはメトキシエチル、

エトキシエチル、ブトキシエチルなどが例示される。R¹がメチル基の場合、加水分解を受けやすいので、前駆体を含む陰極形成用ペーストの保存性が悪く、取扱いにくい。また炭素数が8を越えるアルキル基またはアルコキシアルキル基は、前駆体の重量あたりの酸化物の収量が低くて、得策でない。

【0017】R¹が(ii)の場合、該R¹を含むOR¹としては、アルキルアセトアセタト基および/またはアセチルアセトナト基であり、前者のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピルなどが例示される。この場合、式(IV)に示すように、R¹中のカルボニル酸素原子がM¹に配位して、中心元素M¹とともにキレート環を形成する。同一の金属元素含有化合物に、(i)と(ii)の2種のR¹が併存してもよい。この場合、nはM¹に結合するアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基およびエチルアセトアセタト基の総和数を意味する。

【0018】

【化3】



【0019】R¹が(iii)の場合、該R¹としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、ステアロイルなどの飽和脂肪族アシル基；アクリロイル、メタクリロイル、ソルビノイル、オレインなどの不飽和脂肪族アシル基；シクロペンタノイル、シクロペンチルエタノイルなどの脂環式アシル基；ベンゾイル、トルオイル、エチルベンゾイル、プロピルベンゾイル、ブチルベンゾイル、フェニルエタノイルなどの芳香族アシル基；α-オキシプロパノイルなどのオキシ酸残基が例示される。

【0020】このような各種のR¹のうち、エチル、プロピル、ブチル、オクチルなどのアルキル基；メトキシエチルなどのアルコキシアルキル基；OR¹としてエチルアセトアセタト、アセチルアセトナトなどのキレート環形成性基；ならびにヘキサノイル、オクタノイルなどのアシル基が好ましい。

【0021】このような金属元素含有有機化合物の代表例として、(i)であるR¹を有する化合物としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ-

n-ブトキシド、チタンテトラ第二級ブトキシド、チタンテトラ第三級ブトキシド、チタンテトラキス(ヘキシルオキシド)、チタンテトラキス(2-エチルヘキシルオキシド)、チタンテトラキス(メトキシエトキシド)、チタンテトラキス(エトキシエトキシド)およびチタンテトラキス(ブトキシエトキシド)；これらに対応するアルミニウムトリアルコキシド、アルミニウムトリス(アルコキシアルコキシド)、テトラアルコキシラン、テトラキス(アルコキシアルコキシ)シラン、ジルコニウムテトラアルコキシドおよびジルコニウムテラキス(アルコキシアルコキシド)；ならびにこれらの部分(共)加水分解縮合物が挙げられる。

【0022】(ii)であるR¹を有する化合物、および(i)と(ii)であるR¹が併存する化合物としては、ジイソプロポキシチタンビス(メチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジブトキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビス(アセチルアセテート)；これらに対応するジアルコキシアルミニウム(アルキルアセトアセテート)、アルコキシアルミニウムビス(アルキルアセトアセテート)、アルミニウム

リス（アルキルアセトアセテート）、アセチルアセトナトアルミニウムビス（アルキルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）；ならびに対応するジルコニウムテトラキス（アルキルアセトアセテート）およびジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）などが挙げられる。

【0023】(iii) であるR¹を有する化合物としては、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、酪酸ジルコニウム、カプロン酸ジルコニウム、カブリル酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、安息香酸ジルコニウム、乳酸ジルコニウムなどの有機酸ジルコニウム塩が挙げられる。

【0024】これらの金属元素含有有機化合物M¹(OR¹)_nのうち、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、チタンテトラキス（2-エチルヘキシルオキシド）、チタンテトラキス（メトキシエトキシド）、ジイソプロポキシチタンビス（アセチルアセトネート）などのチタン化合物；アルミニウムトリイソプロポキシド、ジイソプロポキシアルミニウム（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）などのアルミニウム化合物；正ケイ酸エチル、正ケイ酸プロピル、正ケイ酸（2-メトキシエチル）などのケイ素化合物；およびそれらの部分（共）加水分解縮合物；ならびにジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、カブリル酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニウムなどのジルコニウム化合物を用いることが好ましい。

【0025】金属元素含有有機化合物M¹(OR¹)_nの部分（共）加水分解縮合は、1種または2種以上の該化合物に、必要に応じてトルエンのような溶媒の存在下で、計算量の水を添加し、攪拌しながら、該化合物の加水分解性に応じて、常温で、または加熱もしくは冷却しつつ部分（共）加水分解することによって、縮合反応まで進行させることができる。ここで計算量とは、部分（共）加水分解に必要な水の理論量から、縮合によって生成する水の量を減じた量をいう。

【0026】(2) のアルカリ土類金属含有有機化合物は、前記の式 (II) または式 (III) で表される。M² はアルカリ土類金属原子であり、前述のアルカリ土類金属酸化物粒子 (A) のアルカリ土類金属元素と同一でも異なっていてもよいが、同一、または複数の場合は同じ組合せが好ましいケースが多い。ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが例示され、1種でも2種以上を併用しても差支えない。耐スペッタ性に優れ、二次電子放出比が高く、かつ安定性の良好な酸化マグネシウム保護層を形成しうることから、M² はマグネシウムが好ましい。

【0027】式 (I)において、アルカリ土類金属原子M²に結合した2個のOR²は、互いに同一であっても異なっていてもよい。R²は1価の炭化水素基またはア

シル基であり、その炭素鎖は、直鎖状でも分岐状でもよく、全体または部分が環状になっていてもよい。1価の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシルなどのアルキル基；シクロベンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニルなどのアリール基などが例示される。1価のアシル基およびヒドロキシル基で置換された1価のアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、ステアロイルなどの飽和脂肪族アシル基；アクリロイル、メタクリロイル、ソルビノイル、オレイルなどの不飽和脂肪族アシル基；シクロペントナノイル、シクロペンチルエタノイルなどの脂環式アシル基；ベンゾイル、トルオイル、エチルベンゾイル、プロピルベンゾイル、ブチルベンゾイル、フェニルエタノイルなどの芳香族アシル基；α-ヒドロキシプロパノイルなどのオキシ酸残基が例示される。

【0028】また、式(III)において、R³はヒドロキシル基で置換されていてもよい2価のアシル基であり、オキサリル、マロニル、スクシニル、アジボイル、ヒドロキシスクシニルなどが例示される。

【0029】このようなR²およびR³のうち、化合物の合成がしやすく、均一で欠陥のない誘電体保護層が得られることから、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~12の脂肪族アシル基および炭素数7~12の芳香族アシル基が好ましく、アルキル基ではメチル、エチル、プロピル、ブチルなど；アシル基ではヘプタノイル、オクタノイル、ベンゾイル、ブチルベンゾイルなどがさらには好ましい。

【0030】アルカリ土類金属含有有機化合物の代表例としては、マグネシウムジメトキシド、マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジイソプロポキシド、マグネシウムジブトキシドなどのマグネシウムアルコキシド；およびギ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、酪酸マグネシウム、カプロン酸マグネシウム、カブリル酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、メタクリル酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、ナフテン酸マグネシウム、安息香酸マグネシウム、p-ブチル安息香酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、アジピン酸マグネシウムなどの有機酸マグネシウム塩；ならびにそれらに対応するベリリウム化合物、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物およびバリウム化合物が挙げられ、マグネシウム化合物が好ましく、マグネシウムエトキシド、マグネシウムイソプロポキシド、カブリル酸マグネシウムおよび2-エチルヘキサン酸マグネシウムがとくに好ましい。

【0031】このようなアルカリ土類金属含有有機化合物は、たとえば金属アルコキシドの場合、該金属または

その水酸化物とアルコールを高温で加熱することによって得られ、空気中の水分を遮断した状態で保存される。また有機酸アルカリ土類金属塩は、該金属の酸化物または水酸化物と有機酸との反応によって得られる。このような反応を、後述の塗布の際に使用する溶媒ないし分散媒の存在下に行って、該金属含有有機化合物の溶液ないし分散体を得ることもできる。

【0032】(B) のバインダー前駆体中における

(2) のアルカリ土類金属含有有機化合物の配合割合は、該前駆体の重量比として通常は 50 重量%以下で、1~50 重量%が好ましく、バインダー前駆体の耐加水分解性と、形成されるバインダーの耐スパッタ性および二次電子放出比の高さとのバランスから、10~30 重量%の範囲がさらに好ましい。(2) が 50 重量%を越えると、耐加水分解性が低くなり、誘電体保護剤の取扱いやすさの面で、使用目的によっては適当でない。

【0033】本発明の誘電体保護剤は、アルカリ土類金属酸化物粒子 (A) とバインダー前駆体 (B) を、通常の方法によって混合することにより、調製できる。ただし、(B) の加水分解性が大きいときは、空気中の水分の影響を避けるように、乾燥窒素を用いるなどの手段を講ずる。(A) と (B) の配合比はとくに限定されず、好ましい範囲は該誘電体保護剤の使用目的によっても異なり、(B) の量を、(B) から焼成して得られるバインダー相の金属酸化物 (B') の重量に換算して、

(A) : (B') の重量比として 50 : 50~99.

5 : 0.5 が好ましく、70 : 30~99 : 1 がさらに好ましい。必要に応じて、この誘電体保護剤の調製を、後述の溶媒ないし分散媒および/または添加剤の存在下に行ってもよい。

【0034】本発明の誘電体保護剤を、必要に応じて溶媒ないし分散媒と混合することにより、組成物中の金属含有有機化合物を溶解または分散させるとともに、アルカリ土類金属粒子を分散させて、誘電体の表面に塗布する。誘電体としては、鉛ホウケイ酸ガラスのようなガラスが用いられ、たとえばガラス粒子を 500~600℃で焼成して得られるガラスなどが用いられる。

【0035】溶媒ないし分散媒としては、(B) として用いられる金属含有有機化合物の有機基 R¹~R³ の種類によっても異なるが、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、p-シメン、テトラリンおよび石油系芳香族炭化水素混合物などの芳香族炭化水素；2-エトキシエタノール、2-ブロトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモ

ノブチルエーテルなどのエーテルアルコール；メントール、テルビネオール、カルペオール、ポルネオール、メントанジオールなどのテルペンアルコール；メチルイソブチルケトンなどのケトン；ならびにエチレングリコールモノメチルエーテル酢酸エステルなどのエステルが例示され、単独でも、2種以上の混合物でもよい。上記のバインダー前駆体の種類によっては、必要に応じて、これらの溶媒ないし分散媒を脱水して用いる。

【0036】系の粘度は、塗布をスプレー、浸漬またはハケ塗りなどの方法によるときは 10 dPa·s 以下、ロール、ドクターブレードなどを用いる方法によるときは 500 dPa·s 以下、印刷によるときは 50~1,000 dPa·s の範囲が好適である。必要に応じて、印刷に適する粘度の溶液ないし分散液を得るために、エチセルロース、ニトロセルロース、アクリル樹脂のような増粘剤を併用してもよい。また、レベリング剤や消泡剤などを添加してもよい。

【0037】誘電体保護剤を誘電体に塗布した後、焼成によって、バインダー前駆体を金属酸化物にすることにより、アルカリ土類金属酸化物粒子および金属酸化物バインダーの連続相からなる保護層を、基材の表面に形成する。すなわち、300~700℃、好ましくは 400~600℃で、5~30 分の焼成を行い、誘電体の表面に、0.05~30 μm、好ましくは 1~15 μm、さらに好ましくは 2~8 μm の誘電体保護層を形成する。

【0038】

【発明の効果】本発明の誘電体保護剤を用いることにより、従来の真空蒸着法による誘電体保護層と同等の、均一で、ピンホールやクラックのような欠陥のない、かつ耐スパッタ性の優れた誘電体保護層を、従来法に比べてより簡単な設備と方法によって、容易に、かつ効率よく得ることができる。したがって、大型で高価な設備を使用することなく、大画面のガス放電パネルを作成できる。

【0039】

【実施例】以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに具体的に説明する。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。これらの実施例および比較例において、部はいずれも重量部を表す。

【0040】以下の実施例において、本発明のバインダー前駆体として、表 1 に示す金属含有有機化合物またはその部分加水分解縮合物 A~E を用いた。

【0041】

【表 1】

表1

バインダー 前駆体	金属含有有機化合物	
	モノマー ^{*1}	平均金属元素数
A	Ti(On-Bu) ₄	7
B	Zr(On-Bu) ₄	4.3
C	Al(C ₆ H ₅ O ₂) ₃	1
D	Si(OEt) ₄	4.5
E	Mg(OEt) ₂	1
F	Al(C ₆ H ₅ O ₂) ₃ (O <i>i</i> -Pr) ₂	1
G	Zr(On-Bu) ₄ /Si(OEt) ₄ ^{*2}	5

(注) *1 Et: エチル基; *i*-Pr: イソプロピル基
 n-Bu: n-ブチル基
 C₆H₅O₂: エチルアセトアセタト基

*2 金属比 (Zr:Si) 1:1

【0042】実施例1～12

アルカリ土類金属酸化物粒子、表1に示すバインダー前駆体、増粘剤および溶媒を、表2に示す配合比で、らいかい機で混練して、それぞれの誘電体保護剤を主成分とするペーストを調製した。得られたペーストの粘度は、200～1,000dPa·sであった。これらのペーストを、厚さ1mmのスライドガラスの片面にスクリーン印刷

し、150℃で10分間乾燥した後、550℃で10分間焼成して、スライドガラスの表面に、アルカリ土類金属酸化物粒子と金属酸化物バインダー相からなる保護層を形成した。いずれの場合も、くすみ、クラック、ピンホールのない均一な保護層が得られた。

【0043】

【表2】

表2

実施例 No.	金属酸化物粒子			バインダー前駆体		増粘剤		溶媒	
	種類	粒径 (μm)	量 (部)	種類	量 (部)	種類 *1	量 (部)	種類 *2	量 (部)
1	MgO	5	100	A	50	EC	25	C ₁₀ H ₁₇ OH	230
2	MgO	5	100	B	50	〃	25	〃	230
3	MgO	5	100	C	70	〃	27	〃	210
4	MgO	5	100	D	100	〃	30	〃	180
5	MgO	5	100	E	10	〃	25	〃	230
				C	40				
6	MgO	5	100	E	10	〃	27	〃	220
				D	50				
7	MgO	5	50	C	70	〃	27	〃	210
	CaO	3	50						
8	MgO	5	50	E	10	〃	25	〃	230
	CaO	3	50	C	40				
9	MgO	5	50	C	70	〃	27	〃	210
	CaO	3	40						
	BaO	5	10						
10	MgO	5	50	E	10	〃	25	〃	230
	CaO	3	40	C	40				
	BaO	5	10						
11	(Ba·Ca·Sr)O	5	100	C	70	〃	27	〃	210
12	(Ba·Ca·Sr)O	5	100	E	10	〃	25	〃	230
				C	40				
13	MgO	5	100	F	70	〃	27	〃	210
14	MgO	5	100	G	100	〃	30	〃	180

(注) *1 EC : エチルセルロース

*2 C₁₀H₁₇OH : テルビネオール

【0044】実施例13、比較例

実施例3で調製した誘電体保護層を主成分とするペーストを用いて、交流型ガス放電パネルの誘電体層の表面に誘電体保護層を形成した（実施例13）。また、真空蒸着法によって形成した酸化マグネシウムからなる誘電体保護層を形成した（比較例）。これらの誘電体保護層を用いて、それぞれガス放電パネルを作成し、連続放電試験を行って、両者を比較した。

【0045】すなわち、図1に断面図で示すように、電極1、1'を備えた背面ガラス2に、該1、1'を覆うように、誘電率（1kHz、25°C）13、軟化点550°Cの鉛ホウケイ酸ガラスからなるガラスペーストをスク

リーン印刷し、150°Cで10分間乾燥した後、580°Cで10分間焼成して、誘電体層3を形成した。ついで、実施例3で調製したペーストを3の表面にスクリーニング印刷し、150°Cで10分間乾燥後、550°Cで10分間焼成して、誘電体保護層4を形成した。保護層の膜厚は5μmであった。

【0046】一方、別途、同様に形成した3の表面に、真空蒸着法により、膜厚0.5μmの酸化マグネシウムからなる誘電体保護層4を形成した。

【0047】この両者に、それぞれ、表面に蛍光体層5を有する前面ガラス6を組み合わせてガス放電パネルを作製した。このガス放電パネルに、印加電圧130V、

駆動周波数 50 kHz の条件で荷電して連続放電を行わせ、放電維持電圧の変動、および輝度の変動を調査した。

【0048】その結果、5,000 時間の連続放電後でも、実施例 13、比較例のいずれの誘電体保護層を用いたガス放電パネルとも、放電維持電圧 90 V に対する変動幅が ±2 V、輝度の変動は、初期値を 1 とした相対値として ±0.02 であり、両者の間に差はなかった。

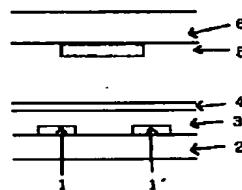
【図面の簡単な説明】

【図 1】連続放電試験に用いたガス放電パネルの断面図である。

【符号の説明】

- 1、1' 電極
- 2 背面ガラス
- 3 誘電体層
- 4 誘電体保護層
- 5 蛍光体層
- 6 前面ガラス

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 09 K 3/00
H 01 J 11/02

識別記号

序内整理番号

F I

R 9155-4H
B 9376-5E

技術表示箇所

This Page Blank (uspto)